

2/29/1  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

002484139

WPI Acc No: 1980-02156C/198002

Mixt. of substd. phosphinic or phosphonic acid - or salt, and melamine,  
dicyandiamide or guanidine, for flame proofing synthetics

Patent Assignee: HOECHST AG (FARH )

Inventor: HERWIG W; KLEINER H J; SABEL H D

Number of Countries: 007 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP----6568	A	19800109				198002 B
DE-2827867	A	19800117				198004
JP55005979	A	19800117				198008

Priority Applications (No Type Date): 78DE-2827867 A 19780624

Cited Patents: CH--555868; DE-2740728; GB-1480457; US-3810862

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

EP----6568	A	G		
------------	---	---	--	--

Designated States (Regional): BE DE FR GB IT NL

Abstract (Basic): EP 6568 A

Flame retardant mixts. for use with polymers contain (1) a phosphorous-carbon cpd. P of formula (I) or (II) and (2) as nitrogen base N melamine, dicyandiamide and/or guanidine. (R and R' are OH, OMe 1/n, 1-6C (1-2C) alkoxy, 1-6C (1-2C) (un)branched alkyl, 6-10C (6C) aryl, or 7-15C aralkyl; (pref. benzyl); R1 and R'1 are H, Me1/n, 1-6C (un) branched alkyl, or 7-15C aralkyl; R2 and R'2 are H or 1-6 C (1-2C) alkyl; R3 and R'3 are H or 1-6C (1-2C) alkyl; R4 is H, 1-30C (un)branched alkyl, 7-30C aralkyl or -R6-CO2R7 R5 is a bond or 1-10C alkylene; R6 is 1-4C alkylene; R7 is H, Me 1/n or 1-6C alkyl; Me is an alkali(me) earth or earth metal (pref. Na, K, Mg, Ca or Al); and n is the valency of Me)

The molar ratio P : N is 1:0.5-6, pref. 1:0.7-4 with (I) or 1:1-12, pref. 1:1.4-8 with (II).

Title Terms: MIXTURE; SUBSTITUTE; PHOSPHINIC; PHOSPHONIC; ACID; SALT;  
MELAMINE; DICYANDIAMIDE; GUANIDINE; FLAME; PROOF; SYNTHETIC

Derwent Class: A60; E19

International Patent Class (Additional): C08K-005/00; C08L-023/10;

C08L-025/04; C08L-059/02; C08L-077/00; C09K-003/28

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A08-F; A08-F03; E05-B03; E05-G02; E05-G03; E07-D13B  
; E10-A17

Plasdoc Codes (KS): 0013 0034 0037 0039 0042 0045 0048 0051 0054 0057 0060  
0063 0066 0069 0224 0228 0239 0248 0304 1275 1283 1511 1804 2199 2202  
2207 2222 2225 2507 2559 2562 2679

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 011 028 03& 041 046 047 050 055 056 06- 075 080 09& 09- 10& 10- 138  
141 15- 17& 17- 18& 18- 180 19& 19- 192 193 20- 228 24- 250 273 312  
332 360 398 437 44& 44- 512 514 539 681 688 724

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* M282 M283 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223  
M224 M225 M226 M231 M232 M233 M270 M250 M281 M311 M312 M313 M314



M315 M316 M332 M331 M334 M333 M321 M322 M323 M320 M280 M342 M340  
M350 M360 M391 M392 M393 A111 A960 C710 B720 A119 B815 B819 B831  
A212 A220 A313 B415 B515 B701 B702 B711 B712 B713 B741 B742 B743  
B744 B832 B833 G100 G040 M533 M532 M531 J171 J271 M620 M630 M771  
Q130 M510 M520 M530 M540 Q621 Q622 M782 R004 M411 M902  
\*02\* H1 M320 M280 F580 H122 H123 M650 M771 Q130 M510 M521 M530 M540 Q621  
Q622 M782 R004 M413 M902  
\*03\* K0 M320 M280 L140 L110 L250 L310 L320 L340 M620 M650 M771 Q130 M510  
M520 M530 M540 Q621 Q622 M782 R004 M416 M902

Ring Index Numbers: 00212



12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 79102020.9

51 Int. Cl. 3: **C 08 K 5/00**

22 Anmeldetag: 19.06.79

30 Priorität: 24.06.78 DE 2827867

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**  
**Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20, D-6230**  
**Frankfurt/Main 80 (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.01.80  
Patentblatt 80/1

72 Erfinder: **Herwig, Walter, Dr., Hasenpfad 7, D-6232 Bad**  
**Soden am Taunus (DE)**  
Erfinder: **Kleiner, Hans-Jerg, Dr., Altkönigstrasse 11a,**  
**D-6242 Kronberg/Taunus (DE)**  
Erfinder: **Sabel, Hans-Dieter, Dr., Ostring 24, D-6231**  
**Schwalbach (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT NL**

54 **Flammschutzmittel und ihre Verwendung zur Herstellung schwerentflammbarer Thermoplasten.**

57 Die Erfindung betrifft Gemische aus  
1) einer Phosphinsäure oder Diphosphinsäure oder Phosphonsäure oder Diphosphonsäure oder einem Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetallsalz oder einem anderen Derivat dieser Säuren, und  
2) Melamin und/oder Dicyandiamid und/oder Guanidin als Flammschutzmittel für Kunststoffe.

**EP 0 006 568 A1**



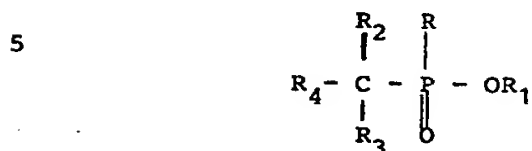
- 1 -

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT      HOE 78/F 129      Dr.EL/cr  
Flammschutzmittel und ihre Verwendung zur Herstellung  
schwerentflammbarer Thermoplasten

- Die meisten thermoplastischen Kunststoffe sind, wenn sie einer Zündquelle ausgesetzt werden, brennbar. Der Gesetzgeber verlangt jedoch bei vielen Einsatzgebieten nicht brennbare oder nach bestimmten Normen schwerentflammbare
- 5 Kunststoffe. Seit langem wird nach Methoden gesucht, brennbare thermoplastisch verarbeitbare Kunststoffe schwerentflammbar auszurüsten. Zahlreich sind die Versuche, durch Zuschläge verschiedenster Art dieses Ziel zu erreichen.
- 10 Viele dieser Zusätze haben erhebliche Nachteile: ungünstige Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften der polymeren Matrix, Toxizität und Umweltprobleme bei der Zersetzung und Verbrennung vor allem mit halogenhaltigen Zusätzen ausgerüsteter Kunststoffe, Verarbeitungsschwierigkeiten der
- 15 Thermoplaste wegen ungenügender thermischer Belastbarkeit, unerwünschte Verfärbung usw.
- Häufig bestehen die technisch bekannten Zusätze aus Kombinationen, für die synergistische Effekte genannt werden,
- 20 z.B. Halogenaromaten plus Antimonoxid oder aliphatische Bromverbindungen plus Peroxide.



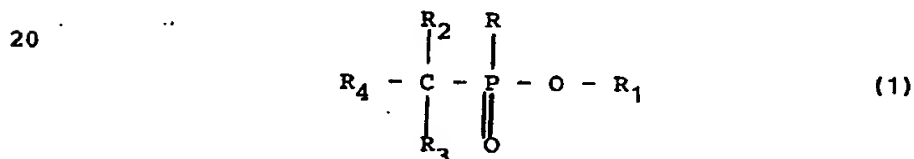
Es wurde nun gefunden, daß Kohlenstoffverbindungen des Phosphors (im nachfolgenden kurz  $[P]$  genannt) mit der allgemeinen Formel



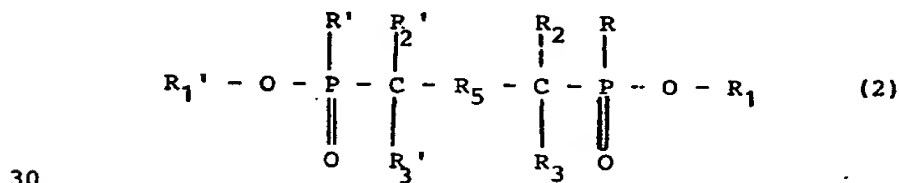
10 in Kombination mit Stickstoffbasen  $[N]$ , nämlich Melamin und/oder Dicyandiamid und/oder Guanidin, Flammenschutzadditive mit ausgezeichneter Wirkung bei zahlreichen thermoplastischen Kunststoffen sind.

15 Gefunden wurden Flammenschutzmittel für Kunststoffe, bestehend aus einem Gemisch von

1) Kohlenstoffverbindungen des Phosphors ( $[P]$ ) mit den allgemeinen Formeln



25 oder



worin

R und R' jeweils eine OH-Gruppe, oder

35 eine OMe  $\frac{1}{n}$ -Gruppe, oder



- eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methoxy- oder Äthoxy-Gruppe, oder  
 eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder Äthylgruppe, oder  
 eine Arylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise Phenylgruppe, oder  
 eine Aralkylgruppe mit 7 bis 15 C-Atomen, vorzugsweise Benzylgruppe,
- $R_1$  und  $R_1'$  jeweils Wasserstoff, oder  
 $Me^{\frac{1}{n}}$ , oder  
 eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, oder  
 eine Aralkylgruppe mit 7 bis 15 C-Atomen,
- $R_2$  und  $R_2'$  jeweils Wasserstoff, oder  
 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder Äthylgruppe,
- $R_3$  und  $R_3'$  jeweils Wasserstoff, oder  
 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder Äthylgruppe,
- $R_4$  Wasserstoff, oder  
 eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 30 C-Atomen, oder  
 eine Aralkylgruppe mit 7 bis 30 C-Atomen, oder  
 eine  $-R_6-COOR_7$ gruppe,
- $R_5$  eine einfache chemische Bindung, oder  
 eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 C-Atomen,
- $R_6$  eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen,
- $R_7$  Wasserstoff, oder  
 $Me^{\frac{1}{n}}$ , oder  
 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,
- Me ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium oder Kalium, oder  
 ein Erdalkalimetall, vorzugsweise Magnesium



- 4 -

- oder Calcium, oder  
ein Erdmetall, vorzugsweise Aluminium, und  
n die Wertigkeit des Metalls Me  
bedeuten, und
- 5 2) einer Stickstoffbase  $\text{[N]}$  oder einem Gemisch dieser  
Stickstoffbasen, nämlich Melamin und/oder Dicyandiamid  
und/oder Guanidin,  
in einem molaren Mengenverhältnis von  
 $\text{[P]} : \text{[N]} = 1 : 0,5$  bis  $1 : 6$ , vorzugsweise  $1 : 0,7$   
10 bis  $1 : 4$ , wenn  $\text{[P]}$  eine Verbindung der Formel (1)  
ist, bzw.  
 $\text{[P]} : \text{[N]} = 1 : 1$  bis  $1 : 12$ , vorzugsweise  $1 : 1,4$   
bis  $1 : 8$ , wenn  $\text{[P]}$  eine Verbindung der Formel (2)  
ist.
- 15 Mit den erfindungsgemäßen Gemischen aus  $\text{[P]}$  und  $\text{[N]}$   
lassen sich viele Thermoplaste flammfest oder schwer-  
entflammbar ausrüsten, z.B. Polyäthylen, Polypropylen,  
Polyamide, Polystyrol oder Polyoxymethylen.
- 20 Die zuzusetzenden Mengen an den erfindungsgemäßen Gemischen  
aus  $\text{[P]}$  und  $\text{[N]}$  können in breiten Grenzen von 5  
bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Thermo-  
plasten, variiert werden, und zwar in Abhängigkeit von dem gewählten  
Thermoplasten und dem gewünschten oder geforderten Grad  
25 des Flammenschutzes.
- Beispiele von als Phosphorverbindungen  $\text{[P]}$  in den  
erfindungsgemäßen Gemischen einsetzbaren Verbindungen sind:
- 30 Phosphinsäuren und ihre Na-, K-, Mg- und Ca-Salze:  
Dimethylphosphinsäure, Methyläthylphosphinsäure,  
Methylpropylphosphinsäure, Methylhexylphosphinsäure,



- 5 -

Diäthylphosphinsäure, Äthylphenylphosphinsäure, Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure), Äthan-1,2-di-(äthylphosphinsäure), Äthan-1,2-di-(phenylphosphinsäure), Butan-1,4-di-(methylphosphinsäure), 2-Carboxyäthylmethylphosphinsäure.

5

Phosphonsäuren und ihre Na-, K-, Mg- und Ca-Salze:  
Propylphosphonsäure, 2,3-Dimethylbutylphosphonsäure,  
2-Methylpentylphosphonsäure, 2,2,4-Trimethylpentylphosphonsäure, Octylphosphonsäure.

10

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Phosphin- und Phosphonsäuren und ihre Salze werden nach literaturbekannten Verfahren hergestellt. Wir verweisen dazu auf HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie, Band 12, Teil 1, Stuttgart 1963, und KOSOLAPOFF, Organic Phosphorus Compounds, Band 4, New York 1972, und Band 7, New York 1976, sowie auf die in den DE-PSen 24 41 783 und 24 41 878 beschriebenen neueren Verfahren.

20 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen schwerentflammbaren Kunststoff-Formmassen geht man zweckmäßig aus von einem Kunststoff-Pulver oder Kunststoff-Granulat.

Man kann die  $[P]$ - $[N]$ -Gemische dem Kunststoff-Pulver  
25 bzw. -Granulat in einem geeigneten Mischer zumischen und diese Mischungen beispielsweise auf einer Spitzgießmaschine direkt zu fertigen Formteilen verspritzen.

Im allgemeinen wird es aber zweckmäßiger sein, die  
30 Mischung aus Kunststoff-Pulver bzw. -Granulat und dem  $[P]$ - $[N]$ -Gemisch in einem separaten Schritt in einem passenden Extruder aufzuschmelzen und zu homogenisieren.

Hierzu sind verschiedene technische Varianten möglich.



Man kann die  $\text{[P]}$ - und die  $\text{[N]}$ -Komponenten in Pulver-Form vormischen und dem geschmolzenen Kunststoff-Granulat oder -Pulver vor oder während der Extrusion zusetzen.

- 5 Dieses Vormischen der  $\text{[P]}$ - und  $\text{[N]}$ -Komponenten ist aber in vielen Fällen nicht nötig. Man kann dem den Thermoplasten aufschmelzenden Extruder die  $\text{[P]}$ - und die  $\text{[N]}$ -Komponente über separate Rinnen gleichzeitig zudosieren; man kann aber auch zunächst die  $\text{[N]}$ -Komponente
- 10 zudosieren und eine beispielsweise flüssige  $\text{[P]}$ -Komponente an einer anderen Stelle des Extruders zupumpen.

Werden in einem separaten Schritt, z.B. in einem Lösungsmittel wie  $\text{H}_2\text{O}$  oder Alkohol, zunächst aus Melamin oder einem

15 Guanidinsalz mit z.B. einer Alkyl-Phosphin- oder -Phosphonsäure definierte Addukte hergestellt, so können diese allein oder im Rahmen der unten beschriebenen Möglichkeiten zusammen mit weiteren  $\text{[N]}$ -Anteilen in die Thermoplasten eingearbeitet werden.

20

Wichtig ist dabei in allen Fällen, daß die thermische Beständigkeit der Additive die erforderlichen Verarbeitungstemperaturen der Thermoplasten nicht unterschreitet, und daß durch entsprechende  $\text{[P]}$  -  $\text{[N]}$ -Kompositionen eine

- 25 chemische Wechselwirkung mit dem Thermoplasten während dieser Verarbeitung, was ja zu einem Abbau des Polymeren führen könnte, weitgehend vermieden wird. Wird beispielsweise Polyamid-6 mit dem Melamin-Addukt einer Alkylphosphonsäure aufgeschmolzen, erhält man eine stabile Polymerschmelze
- 30 vor allem dann, wenn eine zweite, zum Melamin ungefähr moläquivalente Menge Melamin der Mischung zugesetzt wird. Ähnliches gilt für Polyoxymethylen, hier ist besonders darauf zu achten, daß das Polymere nicht mit Mischungen überschüssiger Säuregruppierungen umgesetzt wird.

35

Melamin und Dicyandiamid können unabhängig von  $\text{[P]}$  zu jedem beliebigen Zeitpunkt dem flammfest zu machenden Thermo-



- 7 -

plasten zugesetzt werden. Man kann aber auch, z.B. wenn  $R_1$  bzw.  $R_1' = H$  ist, zunächst ein  $\text{[P]}-\text{[N]}$ -Addukt herstellen und als solches oder nach Zumischung von weiterem  $\text{[N]}$  oder  $\text{[P]}$  einsetzen.

5

Im Falle von Guanidin ist nur die Verwendung definierter, separat hergestellter  $\text{[P]}-\text{[N]}$ -Addukte möglich. Aber auch diese Addukte können mit zusätzlichem Melamin oder Dicyandiamid vor ihrer Einarbeitung in den Thermoplasten  
10 abgemischt werden.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Addukte sind:

Methyläthylphosphinsäure-Melamin-Addukt im molaren Ver-  
15 hältnis 1 : 1, Methyläthylphosphinsäure-Guanidin-Addukt im molaren Verhältnis 1 : 1, Methylpropylphosphinsäure-Guanidin-Addukt im molaren Verhältnis 1 : 1, 2-Carboxyäthylmethylphosphinsäure-Melamin-Addukt im molaren Verhältnis 1 : 1, Propylphosphonsäure-Guanidin-Addukt im molaren Verhältnis  
20 1 : 1, Octylphosphonsäure-Melamin-Addukt im molaren Verhältnis 1 : 1, Octylphosphonsäure-Guanidin-Addukt im molaren Verhältnis 1 : 1, Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)-Melamin-Addukt im molaren Verhältnis 1 : 2, Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)-Guanidin-Addukt im molaren Ver-  
25 hältnis 1 : 2.

Zusätzlich zu den erfindungsgemäßen  $\text{[P]}-\text{[N]}$ -Gemischen können auch noch bekannte flammhemmende Zusätze, vorzugsweise Aluminiumoxidhydrat oder roter Phosphor, mit verwendet  
30 werden.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können auch noch andere Zusatzstoffe enthalten, z.B. Glasfasern, Talk oder Ruß, ferner UV- und Wärme-Stabilisatoren, Gleitmittel, Anti-  
35 statika, Farbstoffe.



BeispieleBeispiel 1

Beispielhafte Beschreibung der Herstellung einiger erfindungsgemäß einsetzbarer Verbindungen  $[P]$  bzw.  $[P] + [N]$ :

- a) Magnesiumsalz der Methyl-äthyl-phosphinsäure (diese wurde hergestellt nach DE-PS 24 41 783, Beispiel 3)
- 5      864 g (8 Mol) Methyläthylphosphinsäure wurden in 4 Liter Wasser gelöst. Die Lösung wurde auf dem Dampfbad erhitzt und portionsweise mit insgesamt 232 g (4 Mol) Magnesiumhydroxid (Merck reinst) versetzt, die gebildete
- 10      klare Lösung mit 5 g überschüssigem Magnesiumhydroxid versetzt, nach weiterem 30 minütigem Erhitzen filtriert und das Filtrat zur Trockene gebracht. Der feste Rückstand wurde im Trockenschrank bei 100°C und 13 mbar getrocknet.
- 15      Man erhielt 995 g (99,5 % der Theorie) analysenreines Magnesiumsalz. Das Salz schmilzt zwischen 180 und 190°C zu einer farblosen, klaren Schmelze, die sich bis 300°C ohne Veränderung erhitzen läßt.
- 20
- b) Calziumsalz der Octanphosphonsäure (diese wurde hergestellt nach DE-PS 24 41 783, Beispiel 5)
- 41,8 g (0,215 Mol) Octanphosphonsäure wurden in wässriger Natronlauge (17,2 g, 0,430 Mol NaOH in 250 g H<sub>2</sub>O) gelöst.
- 25      Diese Lösung tropfte man langsam zu einer wässrigen Lösung von 31,6 g (0,215 Mol) CaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O in 1 Liter Wasser. Der gebildete weiße, kristalline Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser Chlor-Ionen-frei gewaschen. Nach Trocknen im Vacuum erhielt man 49,9 g reines
- 30      Calziumsalz.
- c) Melamin-Addukt der Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure) im molaren Verhältnis [P] : [N] = 1 : 2.



186 g Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure) (1 Mol) wurden in 3 Liter heißem Wasser gelöst und zu einer Lösung von 252 g Melamin (2 Mol) in 4 Liter kochendem Wasser gegeben. Beim Abkühlen der klaren Lösung fiel das Addukt in farblosen, nadelförmigen Kristallen aus. Nach völligem Erkalten des Reaktionsgutes wurde die Kristallmasse abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet.

10 Ausbeute: 426 g (97 % d.Th.).

Analyse:	theor.	gefunden
C 27,4 %		27,2 / 27,5 %
H 5,5 %		5,5 / 5,6 %
N 38,4 %		38,2 / 38,2 %
P 14,15 %		14,0 / 13,8 %

d) Guanidin-Addukt der Methyl-äthyl-phosphinsäure im molaren Verhältnis [P] : [N] = 1 : 1.

864 g Methyläthylphosphinsäure (3 Mol) wurden in 1,5 Liter Äthanol gelöst. Man trug in die zum Sieden erhitzte Lösung langsam 728 g Guanidincarbonat (4 Mol) ein. Nach Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung wurde die klare Lösung eingeengt und das ausfallende Kristallisat in der Kälte abgesaugt und getrocknet.

25

Ausbeute: 958 g (84 % d.Th.).

Analyse:	theor.	gefunden
C 28,6 %		28,2 / 28,2 %
H 8,9 %		8,1 / 8,1 %
N 25,0 %		25,9 / 25,9 %

30

## Beispiel 2

Herstellung der Prüfkörper für Brenntests:

35 a) Herstellung der Prüfkörper mit kleinen Substanzmengen



In einer beheizbaren Knetkammer aus Edelstahl mit einem Fassungsvermögen von 50 ml wurden die zu prüfenden Mischungen des pulverigen Thermoplasten und der erfindungs-  
gemäßen Additive in einer Gesamtmenge von 25 g oberhalb  
5 des Erweichungspunktes des Thermoplasten fünf bis zehn Minuten homogenisiert. Nach Öffnung der Kammer wurde die noch weiche Masse entnommen, die nach Erkalten in einer Schneid-Mühle gemahlen wurde. Die Körner des Gutes waren dabei nicht größer als 1 mm. Von diesem Mahlgut wurden  
10 mit Hilfe einer Messingform in einer beheizbaren Laborpresse Prüfkörper von den Maßen 127 mm x 12,7 mm x 1,6 mm gepreßt. Diese Prüfstäbe wurden nach ASTM D 635 - 74 und/oder nach UL (Underwriters' Laboratories) 94, Vertical Burning Test for Classifying Materials 94 V-O, 94 V-1  
15 oder 94 V-2 geprüft.

b) Herstellung und Prüfung größerer Substanzmengen

Zur Herstellung von spritzgegossenen Prüfkörpern zur  
20 Brandprüfung und/oder zur mechanischen Prüfung wurden die trockenen Pulver- und Granulatmischungen der Thermoplasten mit den Additiven in einem Zweiwellen-Extruder homogenisiert, der ausgetragene Strang granuliert und das Granulat getrocknet. Bei besonders gut rieselfähigen  
25 Komponenten konnte auf das vorherige Mischen verzichtet werden. Die Komponenten wurden über Dosierinnen oder Bandwaagen dem Extruder direkt zudosiert. Flüssigkomponenten wurden gesondert mittels Dosierpumpen zudosiert. Teilweise genügte es aber auch, die Pulvermischungen ohne  
30 vorhergehenden Extrusionsschritt direkt in einer Spritzgießmaschine zu den gewünschten Prüfkörpern zu verspritzen. Die erhaltenen Prüfkörper wurden analog zu denen von Beispiel 2a nach ASTM D 635-74 und/oder nach UL 94 geprüft.



Beispiele 3 bis 33

Die Tabellen 1 bis 4 führen Brandtestwerte nach ASTM D 635-74 bzw. UL-94, die Tabelle 5 mechanische Prüfwerte für verschiedene erfindungsgemäße Mischungen auf.

- 5 Die Dehnung bei Reißkraft und die Streckspannung wurden nach DIN 53 455,  
die Schlagzugzähigkeit  $a_m$  nach DIN 53 448,  
die Schlagzähigkeit  $a_n$  und die Kerbschlagzähigkeit  $a_k$  nach DIN 53 453,

- 10 die Kugeldruckhärte (KDH) nach DIN 53 456 und  
der Zeitstand-Biege-E-Modul aus dem Dreipunkt-Biegeversuch (statisch) mit Normkleinstab und der Versuchsanordnung nach DIN 53 452 (Entwurf April 1975 bei einer Randfaserdehnung von etwa 1 % und 1 Minute Meßzeit ermittelt.

15

Als Thermoplaste wurden verwendet:

Polyamid-6: RSV = 1,9 dl/g, gemessen bei 25°C an einer Lösung von 1 g in 100 ml eines Gemisches von 3 Gew.-Teilen Phenol + 2 Gew.-Teilen Tetrachloräthan.

20

Polyoxymethylen: Schmelzindex  $i_2 = 9 \text{ g} / 10' (190^\circ\text{C})$

Polystyrol: RSV = 1,1 dl/g, gemessen bei 25°C an einer Lösung von 1 g in 100 ml Toluol

Polypropylen: Schmelzindex  $i_5 = 5-10 \text{ g} / 10' (230^\circ\text{C})$

25

- In den Vergleichsbeispielen 31 bis 33 wurden die mechanischen Eigenschaften von Polyoxymethylen bzw. von Polystyrol bzw. von Polypropylen ermittelt, jeweils ohne die erfindungsgemäßen Zusätze. Diese drei unausgerüsteten Kunststoffe brannten  
30 nach dem Beflammen restlos ab.



- 12 -

Tabelle 1: Brandverhalten von erfindungsgemäß ausgetesteten Polyamid-6 (PA-6)

Beispiel	PA-6 Menge	Flammschutzmittel Art	Menge	Prüfkörperherst. nach Beispiel	Brandprüfung nach ASTM D 635	UL-94
3		— (Vergleichsbeispiel)	—	2b	brennbar	nicht bestanden
4	1,8 kg	Äthan-1,2-dl-(methylphosphinsäure)/Melamin-Addukt ([P] : [N] = 1 : 2)	0,2 kg	2 b	selbstverlöschend	V-O
5	1,8 kg	Propylphosphonsäure/Melamin-Addukt ([P] : [N] = 1 : 1)	0,2 kg	2b	selbstverlöschend	V-O
6	1,8 kg	2-Carboxyethyl-methylphosphinsäure/Melamin-Addukt ([P] : [N] = 1 : 1)	0,2 kg	2b	selbstverlöschend	V-O
7	1,9 kg	Mg-Salz der Octylphosphonsäure/Melamin	0,08 kg 0,02 kg	2b	selbstverlöschend	V-2
8	1,9 kg	Ca-Salz der Octylphosphonsäure/Melamin	0,08 kg 0,02 kg	2b	—	V-2



Tabelle 2: Brandverhalten von erfindungsgemäß ausgerichteten Polyoxymethylen (POM) -13-

Beispiel	POM Menge	Flammschutzmittel Art	Menge	Prüfkörperherst. nach Beispiel	Brandprüfung nach ASTM D-635	UL-94
9	17,5 g	Methylpropylphosphinsäure Guanidin-Addukt ([P]:[N] = 1 : 1)	7,5g	2a	selbstverlöschend	V-0
10	17,5g	Xthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Guanidin-Addukt ([P]:[N] = 1:2)	7,5 g	2a	selbstverlöschend	V-0
11	17,5g	M <sub>3</sub> -Salz der Methyläthylphosphinsäure Dicyandiamid	4,4g 3,1g	2a	selbstverlöschend	-
12	35 g	Xthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Melamin-Addukt ([P]:[N] = 1:2) Dicyandiamid roter Phosphor	7,7g 4,8g 2,5g	2a	selbstverlöschend	V-0
13	700 g	Xthan-1,2-di-(methylphosphinsäure) Dicyandiamid Melamin	93g 84g 126g	2b	selbstverlöschend	V-2
14	3,5 kg	Xthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Melamin-Addukt ([P]:[N] = 1 : 2) Dicyandiamid	924 g 576 g	2b	selbstverlöschend	V-0
15	3,5 kg	Methyläthylphosphinsäure/Melamin-Addukt ([P]:[N] = 1 : 1) Dicyandiamid	962 g 538 g	2b	selbstverlöschend	V-2



-14-

Tabelle 2 : Fortsetzung

16	1060g	Äthan-1,2-di-(methylphosphin- säure)/Melamin-Addukt ([P]:[N] = 1 : 2) Dicyandiamid	329 g 126 g		2b	selbstverlöschend	V-2
17	1057 g	Äthan-1,2-di-(methyl- phosphinsäure) Melamin Dicyandiamid	138 g 189 g 126 g		2b	selbstverlöschend	V-O



Tabelle 3: Brandverhalten von erfindungsgemäß ausgerichteten Polystyrol (PS)

Beispiel	PS Menge	Flammschutzmittel Art	Menge	Prüfkörperherst. nach Beispiel	Brandprüfung nach ASTM D-635	UL-94
18	17,5 g	Kthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Guanidin-Addukt ([P] : [N] = 1:2)	7,5 g	2a	selbstverlöschend	V-2
19	15 g	Mg-Salz der Methyl-äthylphosphinsäure Dicyandiamid	7,5 g 2,5 g	2a	selbstverlöschend	V-0
20	17,5g	Methyläthylphosphinsäure/Melamin-Addukt ([P] : [N] = 1 : 1) Dicyandiamid roter Phosphor	5,4 g 1,25 g 1,5g	2a	selbstverlöschend	V-0
21	17,5 g	Mg-Salz der Methyläthylphosphinsäure Dicyandiamid roter Phosphor	3,75g 1,25g 2,5g	2a	selbstverlöschend	V-2
22	35 g	Kthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Melamin-Addukt ([P] : [N] = 1:2) Dicyandiamid roter Phosphor	9,1 g 3,5 g 2,5 g	2a	selbstverlöschend	V-1
23	1,6kg	Kthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Melamin-Addukt ([P] : [N] = 1:2) Dicyandiamid roter Phosphor	241 g 92 g 67 g	2b	selbstverlöschend	V-0
24	1,4 kg	Kthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Melamin-Addukt ([P] : [N] = 1:2) Dicyandiamid roter Phosphor	362 g 138 g 100 g	2b	selbstverlöschend	V-0



Tabelle 4: Brandverhalten von erfindungsgemäß ausgetesteten Polypropylen(PP)

Beispiel	PP Menge	Flammschutzmittel Art	Menge	Prüfkörperherst. nach Beispiel	Brandprüfung nach ASTM D-635	UL 94
25	17,5 g	Mg-Salz der Methyläthylphosphinsäure Dicyandiamid	5,6 g 1,9 g	2a	selbstverlöschend	—
26	17,5 g	Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Melamin-Addukt ([P]:[N] = 1 : 2) Dicyandiamid	5,4 g 2,1 g	2a	selbstverlöschend	V-2
27	40 g	Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Melamin-Addukt ([P]:[N] = 1:2) Dicyandiamid roter Phosphor	5,6 g 2,1 g 2,3 g	2a	selbstverlöschend	V-2
28	1,4 kg	Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Melamin-Addukt ([P]:[N] = 1:2) Dicyandiamid	432 g 168 g	2b	selbstverlöschend	V-2
29	1,4 kg	Mg-Salz der Methyläthylphosphinsäure Dicyandiamid	448 g 152 g	2b	selbstverlöschend	---
30	1,6 kg	Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Melamin-Addukt ([P]:[N] = 1:2) Dicyandiamid roter Phosphor	222 g 85 g 93 g	2b	selbstverlöschend	V-2



Tabelle 5: Mechanische Prüfwerte

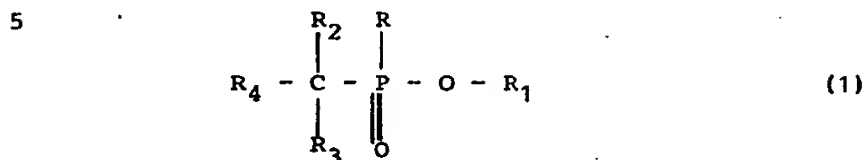
Beispiel	Dehnung bei Reißkraft (%)	Streck- spannung [N/mm <sup>2</sup> ]	Schlagzug- zähigkeit [mJ/mm <sup>2</sup> ]	Schlag- zähigkeit [mJ/mm <sup>2</sup> ]	KDH [N/mm <sup>2</sup> ]	E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	Kerbschlag- zähigkeit [mJ/mm <sup>2</sup> ]
31	40	58	460	71	142	1940	6,2
13	18	38	180	28	138	2010	2,0
14	25	40	140	17	152	1780	1,9
32	5	52	96	17	163	2610	—
23	4	40	43	5	186	3080	—
24	3	40	30	3,9	193	3470	—
33	700	34	310	65	61	800	3,9
30	120	33	140	26	71	1320	4,4



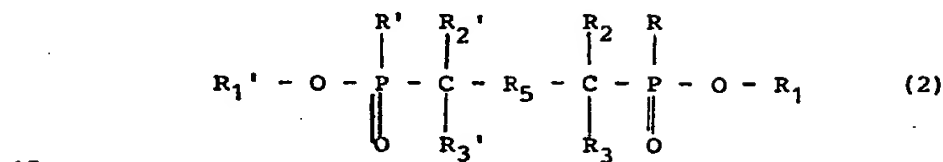
PATENTANSPRÜCHE

## 1. Gemische, bestehend aus

- 1) Kohlenstoffverbindungen des Phosphors ([P]) mit den allgemeinen Formeln



10 oder



worin

R und R' jeweils eine OH-Gruppe, oder

- 20 eine OMe  $\frac{1}{n}$ -Gruppe, oder  
 eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methoxy- oder Äthoxy-Gruppe, oder  
 eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder Äthylgruppe, oder  
 25 eine Arylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise Phenylgruppe, oder  
 eine Aralkylgruppe mit 7 bis 15 C-Atomen, vorzugsweise Benzylgruppe,

30 R<sub>1</sub> und R<sub>1</sub>' jeweils Wasserstoff, oder

- Me  $\frac{1}{n}$ , oder  
 eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, oder  
 35 eine Aralkylgruppe mit 7 bis 15 C-Atomen,



- $R_2$  und  $R_2'$  jeweils Wasserstoff, oder  
eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder Äthylgruppe,
- 5  $R_3$  und  $R_3'$  jeweils Wasserstoff, oder  
eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder Äthylgruppe,
- $R_4$  Wasserstoff, oder  
eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 30 C-Atomen, oder  
10 eine Aralkylgruppe mit 7 bis 30 C-Atomen, oder eine  $-R_6-COOR_7$  Gruppe,
- $R_5$  eine einfache chemische Bindung, oder eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 C-Atomen,
- $R_6$  eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen,  
15  $R_7$  Wasserstoff, oder
- $Me^{\frac{1}{n}}$ , oder  
eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,  
20  $Me$  ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium oder Kalium, oder  
ein Erdalkalimetall, vorzugsweise Magnesium oder Calcium, oder  
ein Erdmetall, vorzugsweise Aluminium, und  
n die Wertigkeit des Metalls  $Me$
- 25 bedeuten,  
und
- 2) einer Stickstoffbase [N] oder einem Gemisch dieser Stickstoffbasen, nämlich Melamin und/oder Dicyandiamid und/  
30 oder Guanidin,  
in einem molaren Mengenverhältnis von



- 3 -

HOE 78/F 129

[P] : [N] = 1 : 0,5 bis 1 : 6, vorzugsweise 1 : 0,7 bis  
1 : 4, wenn [P] eine Verbindung der Formel (1) ist, bzw.

5 [P] : [N] = 1 : 1 bis 1 : 12, vorzugsweise 1 : 1,4 bis 1 : 8,  
wenn [P] eine Verbindung der Formel (2) ist.

2. Verwendung der Gemische gemäß Anspruch 1 als Flammschutzmittel für Kunststoffe.  
10
3. Kunststoff-Formmasse, enthaltend ein Flammschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Flammschutzmittel eines der Gemische gemäß Anspruch 1 ist.





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0006568

EP 79 10 300

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>GB - A - 1 480 457</u> (LABOFINA) * Ansprüche *	1	C 08 K 5/00
	--		
A	<u>CH - A - 555 861</u> (HOECHST) * Ansprüche *	1	
	--		
A	<u>US - A - 3 810 862</u> (RONALD D. MATHIS et al.) * Zusammenfassung *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
	--		C 08 K 5/00 C 09 K 3/28
A	<u>DE - A - 2 740 728</u> (SNIA VISCOSA) * Ansprüche *	1	
	----		
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung
			A: technologischer Hintergrund
			O: nichtschriftliche Offenbarung
			P: Zwischenliteratur
			T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
			E: kollidierende Anmeldung
			D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
			L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
			&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		01-10-1979	LENSEN